PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-228018

(43) Date of publication of application: 02.09.1997

(51)Int.Cl.

C23C 2/12

B23K 1/20

C23C 2/28

(21)Application number : **08-048372**

(71)Applicant: NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing:

09.02.1996

(72)Inventor: HATTORI YASUNORI

ANDO ATSUSHI

KIKKO TOSHIHARU

(30)Priority

Priority number : **07347736**

Priority date : **15.12.1995**

Priority country: JP

(54) ALUMINUM PLATED STEEL SHEET EXCELLENT IN BRAZABILITY AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the brazability of an aluminum plates steel sheet.

SOLUTION: This aluminum plated steel sheet is the one using a steel sheet contg. 0.0020 to 0.0200% N as the stock, and in which an aluminum plating layer contg. 5 to 15% Si and having $\geq 7\mu m$ film thickness is formed on the surface of the steel sheet, and an N-concentrated layer contg. ≥ 3.0 atomic % N is formed on the boundary between the steel sheet and aluminum plating layer. The N-concentrated layer is formed by using a steel sheet contg. $\geq 0.0020\%$ N as the stock, forming an aluminum plating layer contg. 5 to 15% Si and having $\geq 7\mu m$ film thickness on the surface of the steel sheet and, after that, executing heat treatment of T to $570^{\circ}\text{C}_{\mu}0.5$ to 50hr in which the lower limit temp. 50°C is regulated in such a manner that, in the case of 50°C is 50°C in the case of $50^$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3485713

[Date of registration]

24.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(51) Int.Cl.6

(12) 公開特許公報(A)

庁内整理番号

(11)特許出願公開番号

特開平9-228018

技術表示箇所

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

C 2 3 C 2/12 B 2 3 K 1/20 C 2 3 C 2/28		B 2 3 K	;/12 /20 B :/28		
		審査請求	未請求 請求項の数2 FD (全 7 頁)		
(21)出願番号	特顯平8-48372	(71)出願人	000004581 日新製鋼株式会社		
(22)出顧日	平成8年(1996)2月9日	(72)発明者	東京都千代田区丸の内3丁目4番1号 服部 保徳		
(31)優先権主張番号	特願平7-347736		大阪府堺市石津西町 5 番地 日新製鋼株式		
(32)優先日	平7 (1995)12月15日		会社技術研究所内		
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	安藤 敦司		
			大阪府堺市石津西町 5 番地 日新製鋼株式 会社技術研究所内		

 \mathbf{F} I

(54) 【発明の名称】 ろう付け性に優れたアルミめっき鋼板及びその製造方法

識別配号

(57)【要約】

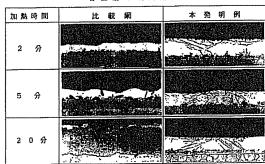
【課題】 アルミめっき鋼板のろう付け性を改善する。 【解決手段】 このアルミめっき鋼板は、0.0020 ~0.0200%以上のNを含む鋼板を素地とし、その 表面にSi:5~15%を含み膜厚7μm以上のアルミ めっき層が鋼板表面に形成されており、鋼板とアルミめ っき層との界面にN:3.0原子%以上のN濃縮層が形 成されている。N濃縮層は、O. OO20%以上のNを 含む鋼板を素地とし、Si:5~15%を含み膜厚7 μ m以上のアルミめっき層を鋼板表面に形成した後、下限 温度T(℃)が下限温度が0.002%≦N%<0.0 05%rtT= $-3848\times N^{1/2} + 672-35 log$ (t/50), 0. 005% \leq N% \leq 0. 020% τ t $T=-1414\times N^{1/2}+500-35 \log (t/5)$ 0) [ただし、tは加熱時間(時)]で規制される温度 T~570℃×0.5~50時間の熱処理を施すことに より形成される。

【作用】 合金層の成長がN濃縮層により抑制され、アルミめっき層の銀白色表面を損なうことなく健全なろう付け継手が得られる。

合金層の成長過程

会社技術研究所内

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式



加熱温度:610℃

(72)発明者 橘高 敏晴

(74)代理人 弁理士 小倉 亘

25 µm

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.0020 \sim 0.0200重量%のN を含む鋼板を素地とし、Si:5 \sim 15重量%を含み膜厚 7 μ m以上のアルミめっき層が鋼板表面に形成されており、鋼板とアルミめっき層との界面にN:3.0原子%以上のN濃縮層が形成されているろう付け性に優れたアルミめっき鋼板。

【請求項2】 0.0020~0.0200重量%のNを含む鋼板を素地とし、Si:5~15重量%を含み膜厚7μm以上のアルミめっき層を鋼板表面に形成した後、下限温度が0.0020重量% \leq N重量%<0.0050重量%ではT= $-3848\times$ N $^{1/2}+672-35 log(t/50),0.0050重量%<math>\leq$ N重量% \leq 0.0200重量%ではT= $-1414\times$ N $^{1/2}+500-35log(t/50)[ただし、tは加熱時間$

(時)]で規制される温度T(℃)~570℃の温度範囲に0.5~50時間加熱するN濃縮熱処理を施すことを特徴とするろう付け性に優れたアルミめっき鋼板の製造方法

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ろう付け性に優れたアルミめっき鋼板及びその製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】アルミめっき鋼板は、アルミめっき層の 優れた耐食性、耐熱性、耐酸化性、表面性状等を活用して配管、車両用部品、建材等の各種分野で使用されている。特に高温酸化性雰囲気に曝される環境では、他の表面処理鋼板では得られない耐高温酸化性及び耐久性が発揮される。アルミめっき鋼板を構造部材等として使用するに際しては、他の部材との接合が必要になる。通常は、ボルト、リベット等の機械的な固着によってアルミめっき鋼板製部材を他の異種部材に接合しているが、機械的固着では工数が多く、また必要とする接合強度も得られ難い。そこで、たとえば特開昭62-238066号公報では、ろう付けによってアルミめっき鋼材をアルミ材に接合している。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】アルミめっき鋼板をろう付けするとき、ろう付け温度は、通常のA1の融点より若干低い温度、具体的には580~630℃の温度範囲に設定される。しかし、ろう付け時の加熱によってアルミめっき層と素地鋼との間でA1とFeの相互拡散反応が進み、アルミめっき層本来の優れた特性がろう付け後に失われる場合がある。たとえば、素地からFeがアルミめっき層に拡散し、めっき層表面まで達すると、アルミめっき層は、外観を著しく損なうばかりでなく、耐食性及び耐熱性も劣化する。また、アルミめっき層とろう材の間で接合反応が生じず、ろう付けできない

こともある。ろう付けされても、AI-Fe系の金属間 化合物層が厚く成長し、用途から要求される接合強度を 持った継手が得られないことが多い。この点に付いて詳 細に検討した結果、厚く成長したA1-Fe系金属間化 合物層は、加熱初期段階で成長したA15 FeSi金属 間化合物層とその下層に新たに晶出したA15 Fe2 金 属間化合物層の2層から形成されていることが判明し た。A1-Feの相互拡散反応の進行に伴い、A15 F eSi金属間化合物層と素地鋼との間に晶出するAl5 Fe₂ 金属間化合物層は、著しく硬く脆いため、ろう付 け接合部の強度を低下させる原因となる。本発明は、こ のような問題を解消すべく案出されたものであり、アル ミめっき鋼板がろう付け性に劣る原因としてアルミめっ き層と素地鋼の間の拡散反応にあることに着目し、拡散 反応を抑制するN濃縮層をアルミめっき層と素地鋼との 界面に形成することにより、アルミめっき鋼板のろう付 け性を改善することを目的とする。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明のアルミめっき鋼 板は、その目的を達成するため、0.0020~0.0 200重量%のNを含む鋼板を素地とし、Si:5~1 5重量%を含み膜厚7 µm以上のアルミめっき層が鋼板 表面に形成されており、鋼板とアルミめっき層との界面 にN:3.0原子%以上のN濃縮層が形成されているこ とを特徴とする。N濃縮層は、0.0020~0.02 00重量%のNを含む鋼板を素地とし、Si:5~15 重量%を含み膜厚7μm以上のアルミめっき層を鋼板表 面に形成した後、下限温度が0.002重量%≤N重量 %<0.005重量%ではT=-3848×N^{1/2}+6 72-35 log(t/50), 0.005重量%≤N重 量%≤0.020重量%ではT=-1414×N^{1/2} + 500-35 log(t/50) [ただし、tは加熱時間 (時)]で規制される温度T(℃)~570℃の温度範 囲に0.5~50時間加熱する熱処理を施すことにより 形成される。

【0005】本発明で使用するめっき原板は、溶融アルミめっき後の熱処理でアルミめっき層と素地鋼との界面にN濃縮層を形成させるため、0.0020重量%以上のNを含むことが必要である。N含有量が0.0020重量%未満では、熱処理によっても十分なN濃縮層が生成されず、ろう付け時の加熱でアルミめっき層と素地鋼との間に拡散反応が生じ易くなる。しかし、N含有量が0.0200重量%を超えると、鋼板自体が硬質化し、ろう付け前に施される成形加工が困難になる。なお、N含有量が0.0020重量%以上である限り、使用可能な鋼種に制約を受けるものではなく、普通鋼,低合金鋼,高合金鋼,ステンレス鋼等の各種鋼板をめっき原板として使用できる。ただし、鋼中に存在するA1は、鋼材の熱履歴によってNと反応してA1Nとして鋼中に析出し、N濃縮層の形成を阻害する元素であることから、

A1含有量0.030重量%以下の鋼材が好ましい。 【0006】鋼板表面に形成されるアルミめっき層は、 ろう材との親和性を改善し、ろう付け温度が高くなるこ とを抑制する作用を呈する。すなわち、アルミのろう付 けに通常使用されているろう材には数%のSiが含まれ ており、このSi含有によってろう付け温度を低くして いる。このようなろう材を使用してアルミめっき鋼板を ろう付けするとき、アルミめっき層がSiを含んでいな いものでは、ろう材からアルミめっき層にSiが拡散 し、ろう材が軟化溶融する温度を高くせざるを得ない。 その結果、被ろう付け材の熱変形が大きくなると共に、 素地からのFe拡散に起因してアルミめっき層の灰黒色 化が進行する。更に、Siを含んでいないアルミめっき 層は、溶融アルミめっき時にA1-Fe系金属間化合物 層が厚く成長するため、ろう付け接合前に成形加工する とめっき層に大きな割れを生じ、ろう付け困難となる。 【0007】この点、本発明では、アルミめっき層のS i 含有量を5重量%以上とすることにより、ろう材から アルミめっき層へのSi拡散を抑え、ろう付け温度を低 温化している。そのため、ろう付け後も、アルミめっき 特有の銀白色を呈する表面が維持される。しかも、溶融 めっき時にA1-Fe系金属間化合物層が厚く成長しな いため、良好な加工性も備えている。しかし、15重量 %を超えるSi含有量では、アルミめっき層からろう材 へSiが拡散し、ろう材中のSi濃度が上昇するため、 ろう材自体が機械的性質、特に強度を低下させる。な お、このような特性を損なわない限り、他の特性を向上 させるためにMg, Zn, Cr, Mn, Sr, Sb, S n. Ti等をめっき層に含ませてもよい。

【0008】アルミめっき層は、ろう材の一部としても 働き、比較的少ないろう材消費量でのろう付けを可能に する。アルミめっき層は、膜厚が7μm以上でろう材に 対する良好な濡れ性を示す。そのため、良好なろう付け を可能にするためには、7μm以上の厚みでアルミめっ き層を形成することが必要である。他方、膜厚の上限 は、特に規定されるものではない。アルミめっき層と素 地鋼との界面には、3.0原子%以上のN濃縮層が形成 されている。N濃縮層は、素地鋼からアルミめっき層に 拡散しようとするFeに対するバリアーとして働き、ア ルミめっき層と素地鋼との間に生じるA1-Feの相互 拡散反応を抑制する。その結果、アルミめっき層を通常 のアルミ材と同様にろう付けすることが可能となる。N 濃縮層がろう付け性の向上に及ぼす影響は、本発明者等 によって見出されたものであり、3.0原子%以上の濃 度でN濃縮層の作用が顕著になる。

【0009】N濃縮層をバリアーとして有効に作用させるためには、3.0原子%以上の濃度をもったN濃縮層

が50Å以上の厚みでアルミめっき層と素地鋼との界面 に存在することが好ましい。N濃縮層の厚みが50Å未 満になると、Feが素地鋼からアルミめっき層に拡散す ることを抑える作用が弱くなる。N濃縮層は、加熱時間 を t (時)とするとき、溶融アルミめっき後の鋼板を下 限温度T(°C)が0.002重量%≤N重量%<0.0 05重量%ではT=-3848×N^{1/2} +672-35 log(t/50), 0.005重量%≤N重量%≤0. 020重量%ではT=-1414×N^{1/2} +500-3 5 log(t/50)で規制される温度T(°C)~570 ℃×0.5~50時間の熱処理を施すことにより形成さ れる。下限温度は、N含有量の増加に従ってN濃縮層が 生成し易くなるため、N含有量に応じて低温側に移行す る。しかし、熱処理温度が下限温度を下回ると、A1-Feの相互拡散反応を抑制するN濃縮層の形成に50時 間を超える長時間の加熱が必要になるため、工業的規模 での生産を考慮すると著しいコスト上昇を招く。これに 対し、下限温度以上の温度で熱処理すると、50時間以 内の加熱でA1-Feの拡散反応抑制に有効な3.0原 子%以上のN濃縮層が形成される。

【0010】また、熱処理温度がA1-Siの共晶温度 577℃を超えると、めっき層自体が部分的に溶融し始 め、熱処理時にコイル密着, めっき層膜厚の不均一化, 加熱設備とアルミめっき鋼板との局部的な密着等、様々 なトラブルが発生し易くなる。そのため、本発明では熱 処理温度の上限を570℃に設定した。なお、熱処理時 間は、加熱温度が下限温度~570℃の範囲であれば、 アルミめっき層と素地鋼との界面に3.0原子%以上の N濃縮層を形成させることから、O. 5~5 0時間の範 囲で設定される。熱処理雰囲気は、特に制約されるもの でなく、前述した熱処理条件で加熱するとき、H2,N 2 , Ar, 真空等の雰囲気に関係なく、目的とする作用 をもったN濃縮層が形成される。このようにしてN濃縮 層が形成されたアルミめっき鋼板は、通常のアルミ材と 同様にろう付けすることができ、ろう付け後の表面も当 初の銀白色の光沢をもち、アルミめっき本来の耐食性、 耐熱性、耐酸化性等が維持されている。

[0011]

【実施例】組成を表1に示す鋼材 $A\sim$ Cをめっき原板として使用し、露点-40 Cの50 % H_2-N_2 雰囲気で720 $C\times 30$ 秒間の均熱処理を施した。その後、同じ雰囲気下に保持されたSi:9.2 重量%及びFe:1.7 重量%を含む浴温650 C のアルミめっき浴に2 秒浸漬し、鋼板表面にSi 含有量9.0 重量%,膜厚20 μ mのアルミめっき層を形成した。

[0012]

鋼種		合	金 成	成分及び含有量		(重量%)		
記号	C	Si	Мn	P	S	A 1	0	N
A	0.036	0.010	0.22	0.012	0.010	D. 016	0.0014	0.0015
В	0.038	0.012	0.22	0.014	0.011	0.015	0.0016	0.0029
С	0.038	0.010	0.25	0.012	0.010	0.015	0.0015	0.0040
D	0.045	0.012	0.30	0.015	0.010	0.018	0.0022	0.0057
E	0.035	0.010	0.27	0.012	0.010	0.018	0.0017	0.0075
F	0.040	0.010	0.28	0.012	0.010	0.022	0.0017	0.0106
G	0.041	0.012	0.28	0.011	0.011	0.028	0.0019	0.0172
Н	0.043	tr.	0.30	0.015	0.012	tr.	0.0328	0.0125

表1:使用した鋼板の組成

【0013】溶融アルミめっきした鋼板は、25mm× 100mmのサイズに調整し、昇温速度100℃/時で 加熱し、520℃に6時間保持する熱処理を施した。熱 処理後のアルミめっき鋼板についてろう付け加熱時の合 金層の成長状態を調査するため、10℃/秒で昇温し、 570~610℃に5分間保持した。加熱温度が合金層 の成長に及ぼす影響を調査したところ、図1に示すよう に加熱温度の上昇に伴って比較鋼Aでは合金層が厚く成 長したのに対して、本発明に従った鋼B,Cでは合金層 の厚みは4~5μmの間でほぼ一定していた。比較鋼A と本発明に従った鋼Cについて、600℃での保持時間 を2,5,20分と変化させ、めっき層断面を観察し、 合金層の成長過程を調査した。図2の調査結果にみられ るように、比較鋼Aでは短時間でA1-Fe系金属間化 合物層が厚く成長するのに対し、本発明に従った鋼Cで は20分間の加熱においてもA1-Fe系金属間化合物 層の成長を抑制していることが判る。

【0014】本発明者等は、合金層の成長にこのような差が現れる原因を素地鋼の表面状態にあるものと推察した。そこで、本発明例のめっき原板表面からアルミめっき層を除去した後、オージェ分光分析により鋼表面から深さ方向に関する各種元素の濃度分布を求めた。鋼Bでは、図3の分析結果にみられるように、表層にNが濃縮していることが判った。他方、比較鋼Aを同様に元素分析したものでは、Nの濃縮が検出されなかった。また、鋼Bであっても、前述した520℃×6時間の熱処理を施さないと、N濃縮層が検出されなかった。このことから、N濃縮層によってアルミめっき層の合金化反応が抑制されることが確認された。なお、図3において、スパッタリング時間10分は、Fe換算で500Åの厚みに

相当する。また、熱処理がN濃縮層の生成に及ぼす影響を調査するため、鋼Bをめっき原板としたアルミめっき 鋼板をろう付けを想定して、400~560℃で6時間の熱処理を施した後、570~600℃で5分間の耐熱 試験を実施した。このとき生成した合金層の厚みを、熱 処理温度で整理し図4に示す。図4から明らかなよう に、500~560℃で6時間の熱処理をしたもので は、570~600℃で耐熱試験しても金属間化合物層 の成長が抑制されている。

【0015】表1に示した鋼A~Hを同様な条件でアル ミめっきし、めっき層の厚み, めっき浴中のSi濃度を 変化させたアルミめっき層を形成した。また、アルミめ っき後の熱処理条件も変化させた。その後、アルミめっ き鋼板のろう付け性を調査するため、アルミめっき鋼板 相互を図5に示すように重ね合わせてろう付けした。ろ う付けでは、合せ面にフッ化物系のフラックスを塗布 し、JIS A4045合金をろう材として使用し、図 6に示す加熱パターンに従って大気中で加熱した。ろう 付けした材料は、引張り試験によって接合強度を測定し た。そして、引張り強さ10kgf/mm²以上の良好 な接合強度が得られたものを○、引張り強さ10kgf $/mm^2$ 未満のものを \triangle , 全く接合しなかったものを \times として3段階評価した。ろう付け性の調査結果を示す表 2にみられるように、本発明に従ったろう付け継手は、 引張り強さが10kgf/mm²以上の良好な接合強度 をもつ健全な継手であった。また、合金層の成長も観察 されず、アルミめっき層は、当初の銀白色を呈してい た。

[0016]

	めっき層	めっき層の	熟処地	星条件	22.12.104	区分
鋼	の厚み	Si濃度	温度	時間	ろう付け性 の評価	
種	(µm)	(重量%)	(℃)	(時)	の評価	
A	15.8	9.2	450	3 0	Δ	比較例
^	24.5	9.2	520	10	×	"
П	6.2	9.2	520	6	×	"
В	7.5	9.2	520	6	0	本発明例
	22.4	9. 2	450	20	Δ	比較例
	35.0	9. 2	480	50	0	本発明例
	5.8	9. 2	520	6	×	比較例
С	8.5	9. 2	520	6	0	本発明例
	12.6	3.3	520	6	×	比較例
	25.7	7.5	520	6	0	本発明例
	27.3	16.1	520	6	Δ	比較例
	15.6	7.5	520	6	0	本発明例
D	15.8	9.2	420	50	0	"
	17.2	9. 2	350	50	Δ	比較例
	12.3	9.2	420	2	Δ	"
E	15.6	9.2	380	20	Δ	"
E	14.1	9.2	390	45	0	本発明例
	13.9	9. 2	520	1	0	"
	23.0	3.3	520	6	×	比較例
F	22.9	7. 5	540	10	0	本発明例
	21.6	13.3	550	0.5	0	"
G	5.5	9. 2	500	10	×	比較例
	31.0	7.5	300	20	Δ	II .
	25.0	7.5	320	50	0	本発明例
н	38.3	19.4	550	10	Δ	比較例
	15.3	9.2	550	10	0	本発明例

表2: 各種アルミめっき鋼板のろう付け性

【0017】更に、N濃縮熱処理の温度に及ぼすN含有 量の影響を調査したところ、A1-Fe系金属間化合物 層の成長を抑制できる熱処理の温度領域は、上限は57 O℃の一定値であったが、図7に示すようにN含有量が 多くなるに従って下限温度が低温側に移行した。下限温 度T(℃)とN含有量(重量%)との関係を重回帰分析 によって求めたところ、加熱時間をも(時)とすると き、0.002重量%≤N重量%<0.005重量%で $dT = -3848 \times N^{1/2} + 672 - 35 \log(t/5)$ 0), 0.005重量%≤N重量%≤0.020重量% では $T = -1414 \times N^{1/2} + 500 - 35 \log(t/$ 50)の関係が得られた。そこで、めっき原板のN含有 量からN濃縮熱処理の下限温度を定め、この下限温度以 上で且つ570℃以下の温度で熱処理することにより、 ろう付け性の良好なアルミめっき鋼板が得られることが 確認された。

[0018]

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のアルミめっき鋼板は、アルミめっき層と素地鋼との界面にN濃縮層を形成しているため、ろう付け性に優れ、アルミ材と同等なろう付けをすることができる。また、アルミめっき層は、ろう付け時の加熱によっても当初の表面状態

を失うことなく、銀白色の美麗な光沢を維持している。 また、アルミめっき層へのFe拡散が抑えられるため、 ろう付け後においても優れた耐食性が維持される。この ようにして、本発明のアルミめっき鋼板は、耐食性、耐 熱性、耐酸化性、意匠性等が要求される部分の構造材と して、特に異種材料との接合に適した構造材として広範 な用途で使用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ろう付け時の加熱温度が合金層の成長に及ぼす影響を表したグラフ

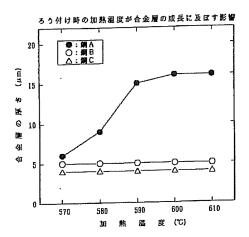
【図2】 加熱時間の経過に従って合金層が成長する過程を示すアルミめっき鋼板断面の金属組織を示した写真【図3】 熱処理した後の鋼材表面を厚み方向に元素分析したときのFe, A1及びNの濃度分布を示すグラフ【図4】 ろう付け温度で成長する合金層の成長度に及ぼす熱処理温度の影響を表したグラフ(各折れ線に付した数値は、耐熱試験温度を示す)

【図5】 実施例で採用したろう付け継手の斜視図

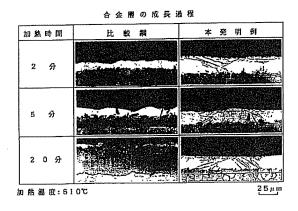
【図6】 実施例で採用したろう付け時の加熱パターン を示すグラフ

【図7】 めっき原板のN含有量がN濃縮熱処理の温度 範囲に及ぼす影響

【図1】



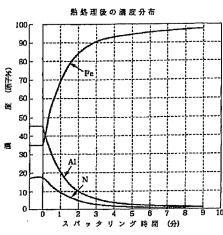
【図2】

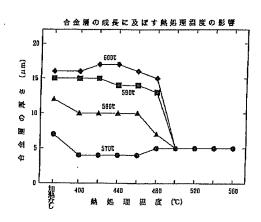


【図4】

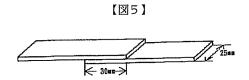


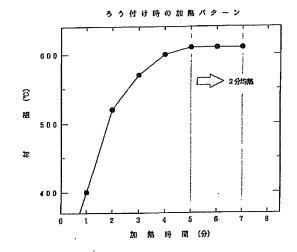
【図3】





【図6】





【図7】

